

⑩ 日本国特許庁(JP)

⑪ 特許出願公開

⑫ 公開特許公報(A)

昭63-226361

⑬ Int. Cl.⁴

識別記号

庁内整理番号

⑭ 公開 昭和63年(1988)9月21日

A 61 L 27/00
B 29 C 67/20
C 08 J 9/00

CEW

R-6779-4C
B-8517-4F
8517-4F

審査請求 未請求 発明の数 2 (全13頁)

⑮ 発明の名称 多孔質柔軟性で放射状に膨張させたフルオロポリマー類及びその製造方法

⑯ 特 願 昭62-296281

⑰ 出 願 昭62(1987)11月26日

優先権主張 ⑱ 1986年11月26日 ⑲ 米国(US) ⑳ 935237

㉑ 発 明 者 ロジャー・テュ アメリカ合衆国、カリフォルニア州、レイク・フオレスト・シティ、スコット・レイン 24755

㉒ 発 明 者 エドウィン・ワン アメリカ合衆国、カリフォルニア州、アーヴァイン、ヴァレッサ 10

㉓ 出 願 人 バクスター・トラヴェ ノル・ラボラトリー アメリカ合衆国、イリノイ州、ディアフィールド、ワン・バクスター・パークウェイ(番地なし)
ズ・インコーポレイテッド

㉔ 代 理 人 弁理士 曾我 道照 外3名

明 細 書

1. 発明の名称

多孔質柔軟性で放射状に膨張させたフルオロポリマー類及びその製造方法

2. 特許請求の範囲

1. ポリ(テトラフルオロエチレン)ポリマーの多孔質迎合性造形品の製造方法において、エラストマーと架橋したポリ(テトラフルオロエチレン)よりなる造形品を膨張せし、1種または2種以上のエラストマーをポリ(テトラフルオロエチレン)と架橋させるに充分な時間及び温度で未焼結造形品を加熱し、該造形品を焼結し且つ焼結した造形品を放射状に膨張させることを特徴とするポリ(テトラフルオロエチレン)ポリマーの多孔質迎合性造形品の製造方法。

2. 放射状膨張が造形品の初期内径の100%までである特許請求の範囲第1項記載の方法。

3. 線状膨張を35℃～342℃の範囲内の温度で行なう特許請求の範囲第1項記載の方法。

4. 放射状膨張を室温から121℃の範囲内の

温度で行なう特許請求の範囲第1項記載の方法。

5. 焼結温度が342℃～390℃の範囲内である特許請求の範囲第1項記載の方法。

6. エラストマーが66℃～177℃の温度で5～60分間で硬化する特許請求の範囲第1項記載の方法。

7. 未焼結造形品を線状延伸により膨張し、次に、焼結及び造形品の放射状膨張を行なう特許請求の範囲第1項記載の方法。

8. 焼結した造形品を最初の長さの40%～90%へ収縮する特許請求の範囲第1項記載の方法。

9. エラストマーがポリフッ化ビニリデン-コーヘキサフルオロプロピレン、ポリ[テトラフルオロエチレン-コーパーフルオロ(メチルビニルエーテル)]、ポリ(テトラフルオロエチレン-コープロピレン)、ポリ(ビニリデン-コークロトリフルオロエチレン)、シリコン類、フルオロシリコン類、フルオロアルコキシホスファゼン類、セグメントコポリエステルエーテル、ステレ

ンブタジエンブロックコポリマー類、ポリエーテル類、アクリロニトリルブタジエン類、イソブレン類及びそれらの混合物からなる群から選択される特許請求の範囲第1項記載の方法。

10. エラストマーが造形品の2～50重量%の範囲の量で存在する特許請求の範囲第1項記載の方法。

11. 放射状に膨張させた焼結済物品を放射状膨張する前の形状に圧縮し、圧縮した焼結済物品を溶媒と接触させてエラストマーを部分的に溶解し、溶解を除去し且つ焼結済物品の圧縮を終了して多孔質の長手方向に弾性で適合性の造形品を得る特許請求の範囲第1項記載の方法。

12. 放射状に膨張した焼結済物品を該物品より小さな直径をもつマンドレルの周囲へ取り付け、該マンドレル上に該物品を押付けるための手段を適用することにより該物品を圧縮する特許請求の範囲第11項記載の方法。

13. マンドレル上に物品を押付けるための手段が加圧空気である特許請求の範囲第11項記載の方

エーテル)]、ポリ(テトラフルオロエチレンーコープロピレン)、ポリ(ビニリデンークロロトリフルオロエチレン)、シリコン類、フルオロシリコン類、フルオロアルコキシホスファゼン類、セグメントコポリエステルエーテル、スチレンブタジエンブロックコポリマー類、ポリエーテル類、アクリロニトリルブタジエン類、イソブレン類及びそれらの混合物からなる群から選択される特許請求の範囲第18項記載の尿管移植片。

20. エラストマーが尿管移植片の2～50重量%の範囲内の量で存在する特許請求の範囲第18項記載の尿管移植片。

21. 内径が1～10mmの範囲内である特許請求の範囲第18項記載の尿管移植片。

3. 発明の詳細な説明

発明の背景

多孔質高膨張性フルオロポリマー類及びその製造方法と題する関連出願である米国特許出願S.N. 892,271号明細書は膨張させたポリ(テトラフルオロエチレン)フィブリルの微構造に相互貫入させ

法。

14. マンドレル上に物品を押付けるための手段が多孔質テープまたはラテックスである特許請求の範囲第12項記載の方法。

15. マンドレル上に物品を押付けるための手段がマンドレルの軸に70度の巻付角度で該物品上に適用した織布多孔質テープである特許請求の範囲第12項記載の方法。

16. 溶媒がフロンTF、THF及び1,1,1-トリクロロエタンからなる群から選択される特許請求の範囲第11項記載の方法。

17. 溶媒を蒸発により除去する特許請求の範囲第11項記載の方法。

18. エラストマーで架橋したポリ(テトラフルオロエチレン)からなる脈動血圧変化にตอบสนองして動的局部直径または内腔体積を変化させることができる多孔質で長手方向に弾性な尿管移植片。

19. エラストマーがポリフッ化ビニリデンーコーヘキサフルオロプロピレン、ポリ[テトラフルオロエチレンーコーパーフルオロ(メチルビニル

た浸透させて連続基材を形成することにより膨張したポリ(テトラフルオロエチレン)を強化するためにエラストマーの使用することが開示されている。これを実施することにより、ポリ(テトラフルオロエチレン)構造体は多孔質となり、更に、尿管移植片として使用するために優れた可撓性と共に耐久性となる。しかし、より重要なことは、ポリ(テトラフルオロエチレン)へエラストマーを添加すれば、周囲の組織と生物学的適合性である物質から尿管移植片を製造することができる。

米国特許出願S.N.892,271号明細書に開示された方法は本発明のポリ(テトラフルオロエチレン)生成物を形成するために使用できるものであり、本発明は上述の方法に新規な放射状膨張工程を加えることによりポリ(テトラフルオロエチレン)ーエラストマー基材のコンプライアンス、弾性及び強度を改善した付加的な方法及び改善された生成物に関する。本発明は上述の方法により製造された棒、管または任意の製品に関するものであり、特に、多孔質ポリ(テトラフルオロエチレン)から

製造された造形品のような医用移植片に関する。本発明において、重要な点は物理的特性を改善したポリ(テトラフルオロエチレン)の医用移植片、特に、尿管移植片及び造形品の製造方法を指向するものであるが、本明細書に記載する操作及び他の製品への適用を制限することを意図するものではない。

非常に多孔質なポリ(テトラフルオロエチレン)物質を製造する際に、亀裂及び破壊を発生することがないように該物質を放射状に膨張させることは通常困難である。本発明の放射状膨張操作は実質上全てのフィブリルがそのままの状態である適合性物質を生ずる。ポリ(テトラフルオロエチレン)-エラストマー基材は予め混合して相互貫入したエラストマーが本発明方法の放射状膨張工程において伸張エネルギーを吸収する傾向にあるために好適である。

米国特許第2,588,357号明細書、同第3,953,588号明細書及び特公昭42-13580号公報には、ポリ(テトラフルオロエチレン)生成物を製造するための

レン)、シリコーン類、フルオロシリコーン類、フルオロアルコキシホスファゼン類、セグメントコポリエステルエーテル、ステレンブタジエンブロックコポリマー類、ポリエーテル類、アクリロニトリルブタジエン類、イソプレン類及びそれらの混合物からなる群から選択されたエラストマーとポリ(テトラフルオロエチレン)とから製造することができる。造形品を製造するための方法はポリ(テトラフルオロエチレン)エラストマー基材の放射状膨張を含む。

従って、本発明の目的はポリ(テトラフルオロエチレン)とエラストマーの造形品の製造方法を提供するにある。

本発明の他の目的はポリ(テトラフルオロエチレン)とエラストマーの造形品であって、該造形品を放射状に膨張させることを特徴とする造形品の製造方法を提供するにある。

本発明の他の目的は医用移植片として利用することができるポリ(テトラフルオロエチレン)とエラストマーからなる造形品を提供するにある。

方法と慣用の湿润ペーストを記載している。

多孔質ポリ(テトラフルオロエチレン)から製造された慣用の尿管移植片類はそれらの強度及びコンプライアンスに限度をもつ。多孔質移植片は継合系を保持せず、また、支持用の強化フィルムで覆われていない限りは耐膨張性がない。この補強法は組織の内部への成長を遅延し、それによって急速な治療を阻害する。これはポリ(テトラフルオロエチレン)の比較的低い放射状引張強度によるものである。更に、該移植片は堅く、自然の動脈に対して迎合的でない。自然の尿管に対するコンプライアンスと酷似している多孔質柔軟性構造体は上述の特性から生ずる余病を防止に役立つ。

本発明の概要

医用移植片を含む造形品はフッ化エチレン-プロピレン、フッ化ポリビニリデン-コーヘキサフルオロプロピレン、ポリ(テトラフルオロエチレン-コーパーフルオロメチルビニルエーテル)、ポリ(テトラフルオロエチレン-コープロピレン)、ポリ(ビニリデン-コークロトリフルオロエチ

本発明の他の目的は改善されたコンプライアンス、柔軟性、可撓性、弾性及び生物学的適応性をもつポリ(テトラフルオロエチレン)とエラストマーからなる尿管移植片を提供するにある。

本発明の詳細な記載

多孔質ポリ(テトラフルオロエチレン)移植片はペーストを押出成形することからなる関連出願の米国特許S.N.892,271号明細書に記載された方法の後、押出成形されたポリマー複合体を本発明による新規な加熱及び延伸方法を使用して製造される。

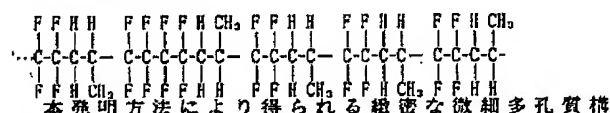
米国特許出願S.N.892,271号明細書の教示に従ってペーストを形成し、未焼結成形体を乾燥することによって通常製造される複合材料をある条件下で放射状に延伸することによって膨張させれば、自然の動脈と同様のコンプライアンスをもつ改善された医用移植片の製造に適していることを見出した。コンプライアンスは圧力の単位変化にตอบสนองして生ずる内腔体積の部分的な変化として通常規定される。本発明方法はポリ(テトラフルオロエ

チレン)樹脂に1種または2種以上のエラストマーを添加し、次に、成形することを含む。エラストマーはポリフッ化ビニリデン-コーヘキサフルオロプロピレン、ポリ(テトラフルオロエチレン-コーパーフルオロメチルビニルエーテル)、ポリ(テトラフルオロエチレン-コープロピレン)、ポリ(ビニリデン-コークロトリフルオロエチレン)、シリコン類、フルオロシリコン類、フルオロアルコキシホスファゼン類、セグメントコポリエステルエーテル、スチレンブタジエンブロックコポリマー、ポリエーテル類、アクリロニトリルブタジエン類、イソプレン類及びそれらの混合物よりなる群から選択することが好ましい。エラストマーは医用移植片に所望の結果を得るに有効な量でポリ(テトラフルオロエチレン)へ添加することができる。これらの量は造形品の約2重量%~約50重量%の範囲内が好ましい。本発明の所望の結果を得るためにポリ(テトラフルオロエチレン)へ添加すべきエラストマーの量はポリ(テトラフルオロエチレン)の約10重量%が好まし

入した連続基材である。エラストマーはフィブリル及び結節の鋭い縁を滑らかな縁に改変する。フィブリル及び結節の滑らかな縁は高固有弾性をもち且つ縫合糸の引裂に対して低抗力をもつポリ(テトラフルオロエチレン)エラストマー生成物を造りだす。放射状膨張の場合には、結節は軸方向に対して垂直に伸びる。フィブリルには断面に特徴的に幅が現れ、最大幅は約5ミクロンである。最低幅は約0.1ミクロン~約0.5ミクロンである。結節は膨張に使用する条件及びポリ(テトラフルオロエチレン)へ添加するエラストマーのタイプに依存して約5ミクロン~約50ミクロンの寸法に変化させることができる。造形品は多数のフィブリルと連結した結節を非常に接近した間隔で備える緻密で微細多孔質構造の均一構造体を示す高温及び速度条件下で膨張させる。該構造体は約0.2~約1.3の範囲、好適には約0.6の比重と約40%~約90%の範囲の空隙体積をもつ。このような気孔率は赤血球細胞を移植片壁に通さずに組織を内部に成長させる。多孔質構造体は不

い。好適には、ポリ(テトラフルオロエチレン)へ1種または2種のエラストマーを添加することが望ましい。しかし、合計重量は前述の約2重量%~約50重量%の範囲を外れてはならない。

前述のエラストマーのいずれもが本発明において機能するが、プロピレンとテトラフルオロエチレンのコポリマー、すなわち旭ガラスから商標名「アflas(Aflas)」として製造・販売されているポリ(テトラフルオロエチレン-コープロピレン)が好適である。テトラフルオロエチレンとプロピレンの構造は以下に記載するような規則的に交互に配列している:



本発明方法により得られる緻密な微細多孔質構造はエラストマーで被覆したポリ(テトラフルオロエチレン)の細かく配向した繊維よりなる。エラストマーは結節を相互に接続したポリ(テトラフルオロエチレン)フィブリルを埋封且つ補強する。エラストマーはフィブリルの微構造に相互貫

透過性であるが、ガスは透過することができる。移植片は正常な生物作用の範囲内で作用する場合には生物学的適応性であり、拒絶されない。移植片中に存在するエラストマーは脈動する血液の運動エネルギーを吸収し、ポリ(テトラフルオロエチレン)のみから製造された慣用の移植片では得られない耐久性を提供する。移植片は適合性であり、脈動する血圧の作用により放射状に膨張及び収縮する。

本発明によれば、管または移植片の内径はその最初の直径の約100%まで増加させることができるが、生物学的適応性を促進するために十分な気孔率をもつ緻密微細多孔質構造体を保持する。好適には、管または移植片の内径はその最初の直径の約10%~約50%へ拡大する。

本発明の多孔質構造体の基材引張強度は360~420 kg/cm² (6000~7000 psi)の範囲内である。以下に記載する実施例7には、基材引張強度を算出するための方法が記載されている。基材引張強度が比較的高いことは明白であるが、

構造体は強固であり、可撓性及び弾性でもある。先行技術装置とは異なり、本発明の構造体は硬直してなく、該構造体が医用移植片として作用することができるために要求される特有のコンプライアンス、可撓性、耐久性及び生物学的適応性を所持する。

上述のように、米国特許出願S.N.892,271号明細書の方法は本発明の多孔質膨張性ペーストを成形した生成物を製造するために利用することができる。代表的には、米国特許第3,953,588号明細書に記載されているような方法が優れた可撓性、弾性及び耐久性をもつ造形品へ形成することができる複合材料を製造するために本明細書に記載するエラストマーの添加を併用して利用することができる。ペースト押出成形法、圧延法またはそれらの併用により成形された未焼結品を得るための任意の慣用の方法にエラストマーの添加を利用すれば、本明細書に記載する予期せぬ結果を得ることができる。

従って、本発明のポリマー質基材はポリ(テ

トラフルオロエチレン)粉末を使用することが望ましい場合には、ポリマー質基材の製造操作を開始することができる。工業的に入手できる乾燥粉末形態のポリ(テトラフルオロエチレン)はエラストマーの分散体またはエマルジョンと混合することができる。例えば、エラストマーを溶媒中に分散し、ポリ(テトラフルオロエチレン)粉末をタンブリングしながら該粉末上に噴霧することができる。噴霧は塊状化を回避するために断続的な状態で行わなければならない。ポリ(テトラフルオロエチレン)の供給源に拘わらず、混合したポリ(テトラフルオロエチレン)-エラストマー-潤滑剤混合物を放置して潤滑剤を分散させる。

次に、粉末を押出成形法、圧延法またはそれらを併用することにより成形する。ペースト押出成形法においては、粉末を圧縮して加温及び加圧条件下で押出成形される予備成形体またはビレットを形成する。

切断した押出成形物を35〜342℃の温度へ加熱する。まず、単軸方向への押出成形物の膨張

ラフルオロエチレン)の分散体またはエマルジョンとエラストマーの分散体またはエマルジョンを併合し、混合物を凝固することにより得ることができる。ポリ(テトラフルオロエチレン)の分散体は水中に約10%〜約50%のポリ(テトラフルオロエチレン)を含有しなければならない。約25重量%を利用することが好ましい。エラストマー分散体は約10重量%〜約50重量%のエラストマーを含有しなければならない。約25重量%を利用して混合した分散体中でポリ(テトラフルオロエチレン)との混合物を得ることが好ましい。混合分散体を形成するためのポリ(テトラフルオロエチレン)分散体とエラストマー分散体のそれぞれの量を変化させることができ、それによってエラストマーがポリマー質基材中に(造形品の)約2重量%〜約50重量%の範囲の量で存在することができる。

アセトンにより凝固した後、凝固体を濾過し、エタノールで洗浄し、乾燥する。この時点で、潤滑剤と混合する。別法として、この時点で、ポリ

が行なわれる。単軸方向膨張に関して、結節は延伸させ、結節の長軸は膨張方向に対して垂直に配向する。フィブリルは膨張方向に対して平行に配向する。延伸速度は変化させることができ、個々の膨張工程において限定することを意図するものではない。一軸膨張工程において、好適な延伸速度は10%/秒である。他の好適な延伸速度は100%/秒である。押出成形物を1回以上延伸することができる。1回目の延伸の後、物質を約175℃で約30分間にわたり加熱して架橋が生ずるようにポリ(テトラフルオロエチレン)基材中に存在するエラストマーを硬化させ、ポリ(テトラフルオロエチレン)を焼結させる。

好適には、放射状膨張工程は第3図〜第5図に記載するような棒上で管を延伸することを必要とする。膨張させた押出成形物はフィブリルを再配向することにより軸方向に収縮して該押出成形物の直径を縮める。収縮はマンドレル上で膨張させた押出成形物の長さを縮めることにより生ずる。押出成形物の長さの約5%〜約60%、好適には

30%を収縮することができる。膨張させた押出成形物を第3図～第5図に記載する棒上に設置することにより放射状に延伸させる。第3図は首部(1)、くびれ部(2)、円筒部(3)及び基板(4)を備える棒Aを示すものである。直径D₁は管(5)を延伸することができる最終直径である。管の内径D₂は首部の直径D₁より大きいが、円筒部の直径D₃より小さい。

管(5)を首部(1)上に設置し、室温から121℃(250°F)の範囲の温度下でくびれ部(2)上から円筒部(3)へ進む。管(5)が棒Aの円筒部(3)の所望の距離へ進んだ後、管(5)を約149℃～316℃(300～600°F)、好適には約204℃(400°F)の温度で約10分間加熱してポリ(テトラフルオロエチレン)及びその中に存在するエラストマーをアニールする。

膨張させた後、管を棒Aから取り外し、342℃～390℃の範囲の温度で短時間オープンへ挿入することにより焼結する。

別の工程において、エラストマーを含浸しているために遅延してくる。

上述のように、放射状に膨張させた移植片は適合性であるが、移植片のコンプライアンスを改善するための付加工程を得ることができる。コンプライアンスを増大したポリ(テトラフルオロエチレン)/エラストマー移植片において、エラストマーは拡張期血圧と収縮期血圧にそれぞれ対応する拡張期の直径と収縮期の直径の間で有効に作用しなければならない。本明細書に記載するように(ポリテトラフルオロエチレン)/エラストマー移植片を放射状に膨張させることにより、収縮期の直径が作られ、固定される。放射状に延伸した尿管移植片の拡張期直径が圧縮または収縮により固定される場合に、改善されたコンプライアンスが得られるであろう。本発明の尿管移植片中のポリ(テトラフルオロエチレン)は動脈中のコラーゲンと同様に機能し、該尿管移植片が血管の収縮期の直径より細い血管直径をもつ時にポリ(テトラフルオロエチレン)がしわになるかまたは緩和される。尿管移植片の直径がその収縮期直径より小さ

ない焼結済基材ポリ(テトラフルオロエチレン)を約1～10重量%のエラストマーを含有するエラストマー分散体に浸漬し、次に、放射状に膨張させることができる。この工程は基材中の任意の未結合フィブリルを再結合させることを促進する。エラストマー溶媒を蒸発させ、一方、管をマンドレル上で予め設定したより短い長さへ収縮させる。これはマンドレル上で管の長さを平等に縮めることにより行なうことができる。収縮後、管を強化テープまたはしぼんだ気球による外部圧力により放射状に圧縮または収縮しながら、管を再度エラストマー分散体へ約10分間にわたり浸漬させることが好適である。迎合性尿管移植片を得るために放射状に収縮させながら管を乾燥することができる。製造されたポリ(テトラフルオロエチレン)生成物は通常エラストマー分散体からのエラストマーを約10重量%まで吸収することができる。結果として、ポリ(テトラフルオロエチレン)生成物の物理的特性すなわち柔軟性、弾性等は改善され、該生成物は迎合性医用移植片として使用する

い場合に該移植片は非常に弾性であり、これは本発明のエラストマー部分が動脈中のエラスチンと同様に機能するためである。圧縮または収縮させずに、エラストマーをエラストマー溶媒に湿潤するか、または浸漬し、次に、乾燥すれば、エラストマーは拡張期の直径と収縮期の直径の間の範囲内でその作用を及ぼすことができない。従って、コンプライアンスを大きく改善するために、圧縮工程または収縮工程が必要となる。

圧縮工程または収縮工程は放射状に延伸させたポリ(テトラフルオロエチレン)/エラストマー移植片の寸法を小さくすることを必要とし、その結果、拡張期血圧で移植片の直径と同様の直径になる。通常、これは放射状に延伸させた移植片の内径の約75%～約95%である。移植片は任意の適当な手段により圧縮または収縮させることができる。例えば織布ダクロンテープ、ラテックスバルーンまたは加圧空気さえをも使用してマンドレルに対して放射状に膨張させた尿管移植片を圧縮することができる。移植片を多孔質マンドレルの

周囲に巻き付け、圧縮手段を適用し、多孔質マンドレルの穴を通して溶媒を移植片に適用することができる。溶媒は移植片中に存在するエラストマーを部分的に溶解する。約5分～約30分の有効時間の後、溶媒を蒸発させてエラストマーを乾燥し、拡張期圧力条件下で生ずる拡張期の直径に対応する圧縮された直径で固定される。これまでの移植片の放射状拡張は拡張期の直径から収縮期の直径への膨張に対する移植片のポリ(テトラフルオロエチレン)区分の抵抗力を実質上低減する。

慣用の方法により製造されたポリ(テトラフルオロエチレン)から製造された収縮操作及び放射状延伸操作を行わない合成移植片においては、移植片の長さは脈動収縮期血圧及び拡張期血圧サイクル中に一定である。一般的には、後述するようにコンプライアンスは単位圧力変化当たりの部分的な直径の変化として簡略化されている。本発明によれば、脈動血圧変化に回答する動的局部直径変化または内腔体積変化は通常移植片の末端への血圧波形を伝播するシヌソイドである血圧波形

に追従するために、本発明の放射状に延伸し、収縮させたポリ(テトラフルオロエチレン)/エラストマー移植片は長さ方向に弾性である。

上述から明らかなように、エラストマーは当業者に既知である多数の方法によりポリ(テトラフルオロエチレン)へ添加することができる。

第1図及び第2図に説明するように、ポリ(テトラフルオロエチレン)とエラストマーの相互貫入したポリマー質基材を製造するための代表的な操作を以下に記載する：

工程1-混合：ポリ(テトラフルオロエチレン)の水性分散体とフルオロエラストマーの水性分散体を非常に穏やかに攪拌しながら混合する。アflas(Alfas)のようなエラストマー約25重量%を水に分散させる。ポリ(テトラフルオロエチレン)約25重量%を水に分散し、これらの分散溶液を混合する。

工程2-凝固：次に、激しく混合しながら混合した分散体にアセトンを追加することにより該分散体を凝固させる。凝固物は頂部へ浮上する。

断する。

工程9-膨張：押出成形物を乾燥して潤滑剤を蒸発させる。エラストマーの添加の結果として、温度、膨張速度及び膨張比のような膨張のパラメーターは均等に良好な結果を得るために増大されることができる。通常、管は結晶の融点以下である約35℃～約327℃の温度範囲、好適には約300℃へ加熱される。管を上述の範囲内の温度で1回または2回以上膨張させる。延伸速度、好ましくは約10%/秒～約100%/秒の範囲内の延伸速度で、所望の軸方向の膨張を行なった後、管を約175℃で約30分間加熱してエラストマーを硬化させる。次に、移植片を約342℃～約390℃の範囲内の温度で比較的短時間にわたり焼結することができる。

工程10-収縮：慣用の技法により管を延伸した長さの約5%～約60%へ収縮させることが好ましい。

工程11-放射状膨張：管を上述のように放射状に膨張させることができる。

工程3-濾過：凝固物を減圧濾過して水及びアセトン可能な限り除去する。

工程4-洗浄：次に、濾過した凝固物をエタノール及び水を用いて反復して洗浄し、サスペンション中にある界面活性剤を抽出する。

工程5-乾燥：凝固体を洗浄後、粉末を乾燥して同伴する水またはエタノールを蒸発する。

工程6-混合/配合：ポリ(テトラフルオロエチレン)粉末を潤滑剤として作用する炭化水素約10重量%～約30重量%と混合する。適当な炭化水素類は灯油、ミネラルスピリット、アルコール、グリコール及び芳香族類である。混合した粉末を数時間放置して潤滑剤分散体を均一にしなければならない。

工程7-予備成形：潤滑剤を混合した粉末を中心に芯棒を備える円筒に装填した。次に、粉末を21～35 kg/cm² (300～500 psi)へ圧縮して予備成形体またはビレットと呼ばれる固体形態を形成する。

工程8-ペースト押出成形：予備成形体を押出成形機へ装填し、油圧によりダイの外へ物質を押出す。次に、押出成形物を所定の寸法の区分に切

工程12-圧縮：移植片のポリ(テトラフルオロエチレン)は放射状膨張の際に収縮期血圧の直径に設定されているために、圧縮は移植片の拡張期血圧の直径に移植片のエラストマー区分を設定することができる。管または移植片の圧縮または収縮は多孔質マンドレルの周囲に移植片を重ね、デュボン社により製造されているフレオンTF(Freon TF)、テトラヒドロフラン(THF)または1,1,1-トリクロロエタンのような溶媒は該マンドレルを通過して流れて管と接触し、エラストマーを部分的に溶解する。約1cmの幅の多孔質織布テープまたはラテックスをマンドレル上に重ねた管の周囲へ螺旋状に巻き付けて管を圧縮する。例えば、外径約7mmの移植片を包装するために、マンドレルの軸に対して70度の巻付角度を使用する。移植片の端部を超えて僅かな距離だけ重ねることが好ましい。適宜、加圧空気を移植片上に吹込んで移植片を圧縮することができる。溶媒を約30分間にわたり移植片へ浸漬し、次に、溶媒流を停止して溶媒を蒸発させる。移植片を乾燥し

含む多くの用途に有用である。

例 1

JSR Aflasエラストマー(旭ガラス社製のプロピレンとテトラフルオロエチレンとの共重合体)を酢酸エチルに溶かし、フレオン(Freon)TF(デュボン社製)で約10重量%溶液に希釈した。希釈されたエラストマー溶液を次ぎに左右に揺りながらポリ(テトラフルオロエチレン)粉末と混合した。ポリ(テトラフルオロエチレン)はICIアメリカズ社により製造されたFlucon CD 123の商品名で販売されているものを使用した。

最終固体ベースで約20%のミネラル・スピリット潤滑剤をポリ(テトラフルオロエチレン)-エラストマー混合物に添加した。得られた混合物を大気にさらして溶媒を蒸発させた。最終潤滑剤濃度は約12重量%に調節した。潤滑剤含有粉末を中央に心棒を備えたシリンダーに入れ、粉末を21~35kg/cm²(300~500psi)に圧縮して予備成形体またはビレットと呼ばれる固形物を造った。予備成形体を長さ10cm(4インチ)×内

径6mmに切断し、切断した予備成形体を膨張用オープンに装荷した。オープン中の温度を約204℃(400°F)に昇温すれば予備成形体は毎秒約10%の膨張率で膨張した。膨張した予備成形体をオープンから取出し焼結のために別の架台に装荷した。空のオープンを371℃(700°F)に加熱し膨張した予備成形体を載せた架台を加熱されたオープン中に入れ、予備成形体をフラッシュ焼結した。焼結した予備成形体は下記の例に使用した。

例 2

例1で得た焼結管を20%の収縮率で6mmの芯金上に載せ、各管の両端を芯金に縛った。デュボン製のFreon TFを2重量%、5重量%及び10重量%の量で含有するAflas含有溶液に前記管を浸漬した後、乾燥した。浸漬した管はそれぞれ試料1A、試料1B、試料1Cと命名した。それらはいずれも良好な長手方向の弾性を示した。インブラ(Impra)により慣用の方法で製造された対照のPTFE(ポリテトラフルオロエチレン)膜

管移植片はそれぞれ試料1D及び試料1Eと命名された。

試料1B、試料1C及び試料1Dを第3図～第5図に記載の棒上で6mmから7mmまたは8mm内径に放射状に膨張させた。拡大された管はそれぞれ試料2B、試料2C及び試料2Dと命名された。

例 3

試料2Bを6mmのマンドレル上に装荷し、その両端を縛った。製織ダクロンテープを少し引張りながら前記試料の回りに巻いて放射状に拡大した試料をマンドレルに押付けた。テープで巻いた試料をFreon TF中に3分間浸漬してAflas成分を固定し相互に連結させた。本発明の後処理した試料は試料3B-1と命名した。試料2B及び試料3B-1の走査電子顕微鏡写真を第6図～第9図に示す。第6図と第7図は試料2Bの内腔及び外側表面を示す。第8図と第9図は変形され易い試料3B-1の内腔及び外側表面を示す。これらの試料の内腔及び外側表面は互いに大きな差異は示さない。

3. 試料を真鍮製接続具の突起上に置き、帯糸を所定に位置に張付ける
4. 試験を開始する前に移植片の外径を測定する。レーザーゲージ上の移植片を装荷した取付具を逆転してレーザー光線を移植片の試料を通過させてレーザーゲージのモニターに測定値を記録する
5. 試料に水の流れを通してモニタの目盛りをゼロに合わせ、水の貯槽に結合した調節器を使用して圧力を調節し、試料が漏れないことを確かめる
6. 圧力を80mmHg(1.5psi)まで変化させてレーザーゲージの読みを読取り、圧力を120mmHg(2.3psi)に増大して再び読みを読取り、圧力を80mmHg(1.5psi)に低下させるのと120mmHg(2.3)に増大させるのを続ける。全部で3組の読みを各点で読取る

バッチ2Bからの同様な試料を、Freon TF中で10分間(試料3B-2)及び一夜(試料3B-3)浸漬した以外は上述の操作と同様にして後処理した。

例 4

試料2Bを6mmマンドレル上に置き、試料2Bの両端をマンドレルに固縛した。試料全体を6mmのラテックスの気球で覆った。試料をFreon TF中に10分間浸漬した後で乾燥した。気球を取外し、本発明で後処理した試料を3B-4と命名した。

例 5

下記の操作によりコンプライアンスを測定した

コンプライアンス試験

装置: (a)レーザーゲージ:レーザー・マイクR

モデル#183(Techmet社製)

(b)移植品質試験テスター

1. 供試試料を約7.5mm(3")の長さに切る
2. 試料の内側に気球を入れ、供試試料より約3.2mm(1/8")長く残す

例	80 mmHg	120 mmHg
	8.9874	9.2204
	8.9885	9.2107
	8.9986	9.2233

試料のコンプライアンス数は下記の通りであつた

グループ1 放射状に拡大できなかった

コンプライアンス:

試料1A = $0.30 \times 10^{-2} \% / \text{mmHg}$

試料1B = 0.33

試料1C = 0.54

試料1D = 0.70 [インフラ(Inpra)] [対照]

試料1E = 0.35 [インフラ(Inpra)] [対照]

グループ2 放射状に拡大した

コンプライアンス:

試料2B = $0.40 \times 10^{-2} \% / \text{mmHg}$

試料2C = 0.41

試料2D = 0.66

グループ3 放射状に拡大できテープで抑えた

コンプライアンス:

試料3B-1 = $1.63 \times 10^{-2} \% / \text{mmHg}$

試料 3B-2 = 1.59

試料 3B-3 = 1.34

グループ4 放射状に拡大でき気球が抑えた
コンプライアンス:

試料 3B-4 = $1.29 \times 10^{-2} \% / \text{mmHg}$

例 6

縫合糸の保持強度を下記の操作手順により測定した。

1. 使用器具

a. シャンチロン(Chantillon)・デジタル・弾力計

b. エチコン(Ethicon)6-0プロピレン縫合糸

(C-1テーパ針付き)

c. 血管鉗子

2. 目盛りをグラムにセットし、弾力計の端にフック留め具を付ける

3. 試料の端から約2mmの所で90度の角度で縫合糸を試料を貫通させて縫合糸で輪を造り、

試料の縫合糸のない端を血管鉗子で把持する

4. 血管鉗子を付けたまま輪の端を弾力計に付けたフック留め具上に置きゼロ点を読取る

例 7

引張強度

引張強度は破断することなく抵抗できる試料の単位断面積当たりの力として表した最大引張り強度である。多孔質材料の場合にはポリマー基材内の固体ポリマーの断面積が多孔質試料の断面積ではなくて、多孔質試料の断面積と断面積内の固体ポリマーの割合との積に等しい。多孔質試料の断面積内の固体ポリマーの割合は多孔質試料自体の比重を多孔質基材を構成する固体ポリマー材料の比重で割った商に等しい。従って、

σ = 標準引張強度 [$\text{kg}(\text{psi})$]

P_1 = 固体ポリマーの密度 (g/cc)

P_2 = 膨張したポリマーの密度 (g/cc)

$$\sigma = \frac{(\sigma)(P_1)}{(P_2)} = \text{マトリックス引張強度}$$

$\sigma = 175 \text{ kg/cm}^2 (2500 \text{ psi})$

$P_1 = 2.2$ (固体PTFE)

$P_2 = 0.40$ (膨張したPTFE)

5. 試料を左手で持ち、目盛りを右手で握り、供試試料をフック留め具から125mm/分の速度で引張り、引張りを縫合糸が試料を裂き抜くまで続ける

6. 縫合糸が試料を切り裂いた時の弾力計の読みを読取り、この値が縫合糸保持強度である

7. もし、縫合糸がテスト中に切れたら、試験を繰返す。この切れたときの値は正しい値ではない。

伸縮性試料及び非伸縮性試料の縫合糸保持強度は下記の通りであつた:

	縫合糸保持強度 (迎合性)	縫合糸保持強度 (非迎合性対応品)
3B-1	439g	427g
3B-2	300g	236g
3B-3	681g	481g
3B-4	551g	531g

非迎合性対応品はすべて対照として同じ膨張したポリ(テトラフルオロエチレン)-エラストマー(Aflas)管から得た。

$$\sigma = \frac{(175)(2.2)}{(0.40)} = \frac{962.5 \text{ kg/cc}^2}{(13,750 \text{ psi})}$$

ポリテトラフルオロエチレンAflasエラストマーの種々のブレンドからなる移植片の基材引張り強度を下記の表に掲げる:

ポリテトラフルオロエチレン重量%	Aflasエラストマー重量%	基材引張強度 $\text{kg/cm}^2(\text{psi})$
90%	10%	482(6880)
70%	30%	300(4285)

例 8

乾燥中に最終迎合性移植片に(気球をつけたまま気球で)30%収縮処理をした以外は例1~例3に下記の操作を施すことによつて長手方向に弾性をもつ移植片を得た。慣用の操作により測定した非迎合性対応品と比較した基本的物性は下記の通りである:

コンプライアンス 10 ⁻² %/mmHg	2.0	0.5
水装入圧力 kg/cm ² (psi)	0.39(5.8)	0.28(4.0)
縫合糸保持強度 g	480	460
肉厚mm(インチ)	14(0.58)	19(0.75)
破裂強さ kg/cm ² (psi)	8.2(88)	6.0(88)
長手方向の弾性	優秀	優秀

迎合性移植片の物性は非迎合性移植片に比して優れているように思われる。

本発明をここに特定の実施例、構造及び操作について開示したが、当業者により改変、同効操作を容易に使用できることは明らかである。従って、本発明の原理内におけるこれらの改変は本発明の特許請求の範囲内に包含されるものである。

4. 図面の簡単な説明

第1図及び第2図は本発明の操作の概略工程図で、第3図は管を放射状に拡大するのに使用する棒の説明図、第4図は第3図に示す棒の首部及びくびれ部に取付けた管の先端の説明図、第5図は第3図に示す棒により放射状に拡大した管の説明

図、第6図～第9図は実施例に示した本発明の製品の顕微鏡写真である。

図中：1…首部、2…くびれ部、3…円筒体、4…基板。

特許出願人代理人 曾 我 道 昭

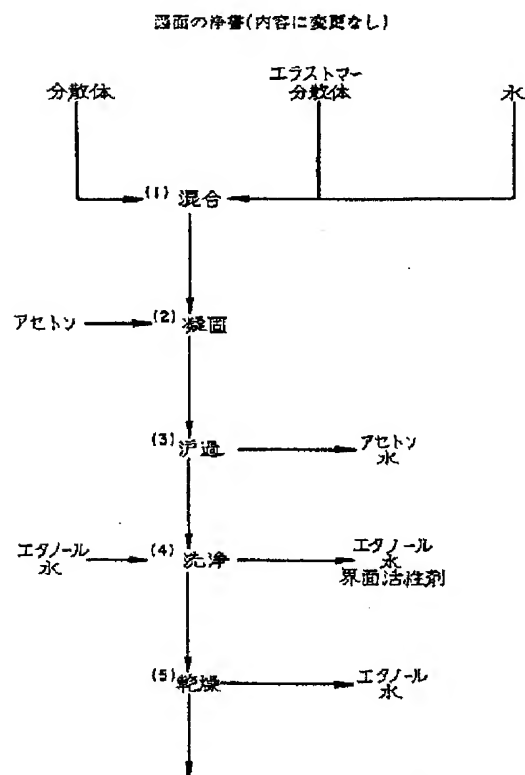


FIG. 1

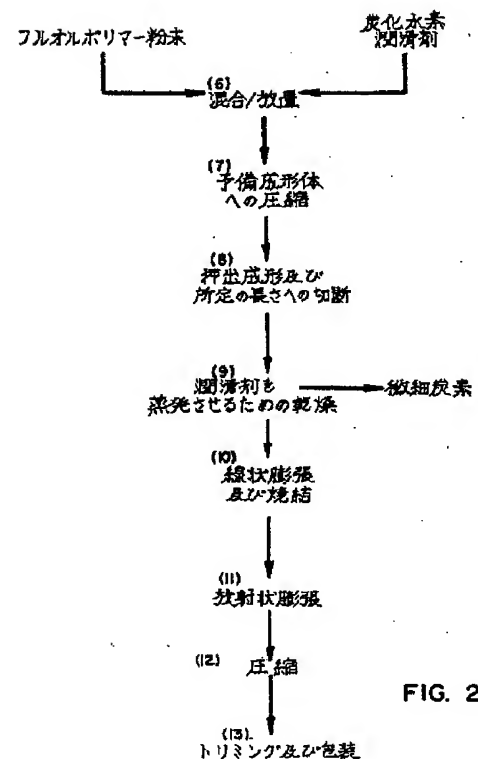


FIG. 2

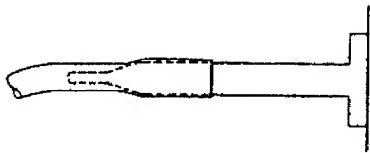


FIG. 5

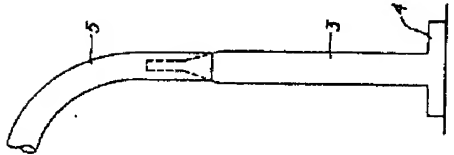


FIG. 4

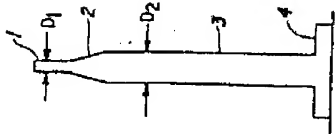


FIG. 3

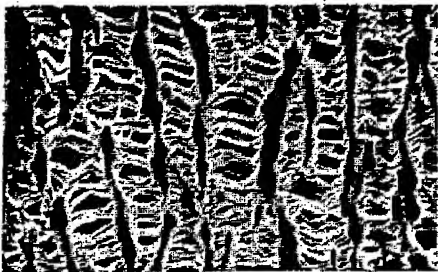


FIG. 8

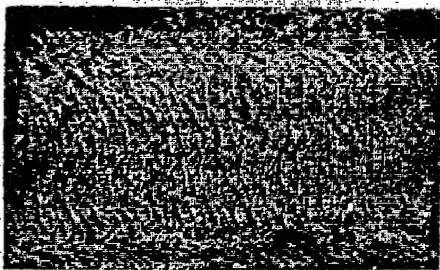


FIG. 9

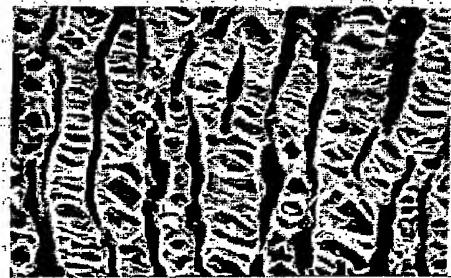


FIG. 6

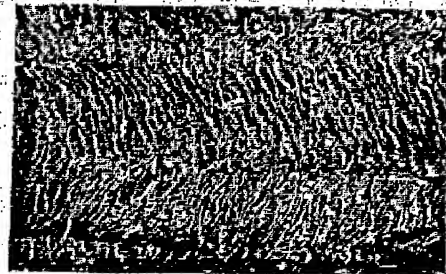


FIG. 7

手 続 補 正 書

昭和 63 年 1 月 26 日

特許庁長官 小川 邦夫 殿

1. 事件の表示

昭和 62 年特許願第 296281 号

2. 発明の名称

多孔質柔軟性で放射状に膨張させたフルオロポリマー類及びその製造方法

3. 補正をする者

事件との関係 特許出願人

名 称 バクスター・トラヴェノル・ラボラトリーズ・インコーポレイテッド

4. 代理人

住 所 東京都千代田区丸の内二丁目 4 番 1 号

丸の内ビルディング 4 階

電話・東京(216)5811〔代表〕

氏 名 (5787) 弁護士 曾 我 道 照

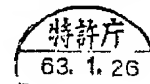


5. 補正の対象

(1) 図 面

6. 補正の内容

(1) 願書に最初に添付した図面の浄書・別紙の通り(内容に変更なし)



手続補正書

昭和 63 年 1 月 26 日

特許庁長官 小川 邦夫 殿

1. 事件の表示

昭和 62 年特許願第 296281 号

2. 発明の名称

多孔質柔軟性で放射状に膨張させたフルオロポリマー類及びその製造方法

3. 補正をする者

事件との関係 特許出願人

名称 バクスター・トラヴェノル・ラボラトリーズ・インコーポレイテッド

4. 代理人

住所 東京都千代田区丸の内二丁目 4 番 1 号
丸の内ビルディング 4 階
電話・東京 (216) 5811 [代表]

氏名 (5787) 弁理士 曾 我 道 照

5. 補正の対象

(1) 図 面

6. 補正の内容

(1) 第 2 図を別紙の通り補正する。

特許庁
63. 1. 26

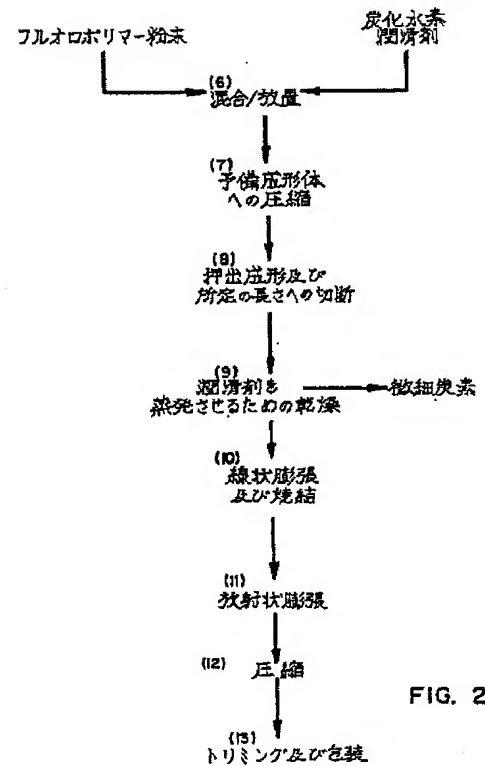


FIG. 2

手続補正書 (方式)

昭和 63 年 3 月 24 日

特許庁長官 小川 邦夫 殿

1. 事件の表示

昭和 62 年特許願第 296281 号

2. 発明の名称

多孔質柔軟性で放射状に膨張させたフルオロポリマー類及びその製造方法

3. 補正をする者

事件との関係 特許出願人

名称 バクスター・トラヴェノル・ラボラトリーズ・インコーポレイテッド

4. 代理人

住所 東京都千代田区丸の内二丁目 4 番 1 号
丸の内ビルディング 4 階
電話・東京 (216) 5811 [代表]

氏名 (5787) 弁理士 曾 我 道 照

5. 補正命令の日付

昭和 63 年 2 月 23 日

6. 補正の対象

(1) 明細書の図面の簡単な説明の欄

63. 3. 24

イ

補正の内容

(1) 明細書第 40 頁第 1 行ないし第 2 行の「本発明の製品の顕微鏡写真」を「本発明の多孔質迎合性造形品の組織の顕微鏡写真」と補正する。